N° 497

PROGRAMME

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Effectuées dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DU 3e EXAMEN PROBATOIRE

(2me Partie)

PAR

G.-L. AUGIER

Né à Granville (Manche)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1891

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J.E DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR. — *Chimie générale.*

F. JEANJEAN (I. P. ✿)..... — *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... — *Pharmacie.*

L. COURCHET (A. ✿)..... — *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*

N..... — *Physique*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. COURCHET, professeur..... *Organographie.*

MASSOL, chargé du cours..... *Physique.*

GAY, agrégé, chargé du cours .. *Matière médicale.*

ASTRE, chargé du cours. ..... *Chimie minérale.*

GAY, agrégé..... *Pharmacie galénique.*

IMBERT, chargé du cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*

AGRÉGÉS

MM. G. MASSOL (A. ✿).

F. GAY. (A. ✿).

C. ASTRE (A. ✿), chargé des fonctions.

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✿).

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ✿).

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546012_0004

PROGRAMME

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

PREMIÈRE PARTIE

Préparations chimiques

I

ACIDE AZOTIQUE PUR

Pour préparer de l'acide azotique chimiquement pur, une première méthode, générale dans ce genre d'opérations, consisterait à chauffer, dans une cornue communiquant avec un récipient refroidi, un mélange en proportions convenables de nitrate de sodium pur et d'acide sulfurique également pur. Il se produirait alors la réaction bien connue

$$AzO^3K + SO^4H^2 = SO^4HK + AzO^3H$$

et l'acide azotique produit viendrait se condenser dans le récipient. Mais cet acide azotique, ainsi préparé, contiendrait

toujours des vapeurs nitreuses et de l'acide sulfurique, dont il faudrait le débarrasser par les méthodes qui seront indiquées ultérieurement. L'opération ainsi conduite serait relativement très compliquée, puisqu'elle comprendrait :

La purification de l'acide sulfurique ou au moins l'essai de l'acide vendu comme pur.

La purification ou l'essai du nitrate de soude.

La préparation de l'acide lui-même.

La purification déjà indiquée de cet acide.

Au point de vue de la simplicité des opérations, comme au point de vue économique, on a de grands avantages à se servir de l'acide commercial. Nous sommes donc conduit à rechercher :

1° Quelles sont les impuretés de cet acide et comment on les reconnaît.

2° Comment on s'en débarrasse.

Impuretés de l'acide du commerce. — Elles viennent de trois sources distinctes :

Impuretés provenant de celles qui sont contenues dans les substances servant à la préparation.

Impuretés provenant de la fabrication même.

Impuretés provenant de substances ajoutées frauduleusement.

Ce sont :

1° *De l'acide chlorhydrique.*—Produit par l'action de l'acide sulfurique sur les chlorures; en particulier sur le chlorure de sodium qui est toujours mélangé à l'azotate de soude.

Pour reconnaître cette impureté, on étend d'une grande quantité d'eau, et on ajoute du nitrate d'argent dissous qui donne le précipité bien connu de chlorure d'argent. On étend d'eau parce que le nitrate d'argent est insoluble dans l'acide azotique concentré.

2° *Du chlore.* — Provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique.

On ajoute une parcelle d'or métallique à l'acide, et on chauffe, l'or se dissout s'il y a du chlore.

3° *De l'iode.* — Provenant du nitrate de soude, lequel peut contenir des iodures et surtout des iodates. Il est évident que l'iode se trouvera alors dans l'acide à l'état d'acide iodique, et même il pourrait s'y trouver à l'état libre, en présence des vapeurs nitreuse.

Pour reconnaître cet iode, on sature l'acide à essayer par un carbonate alcalin ou un alcali ; on lui ajoute une solution claire d'amidon, puis une petite quantité d'acide azotique contenant des vapeurs nitreuses, et enfin de l'acide sulfurique que l'on verse goutte à goutte ; la couleur bleue ou violette que prend le liquide indique la présence de l'iode.

On peut aussi ajouter à l'acide azotique une solution concentrée d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, en chauffant ce mélange dans un tube à essai, au sommet duquel on a placé une bande de papier amidonné ; l'iode, réduit en vapeur, vient se colorer en bleu.

4° *De l'acide sulfurique.* — Entraîne à la distillation.

On étend de deux ou trois parties d'eau et on ajoute du chlorure de baryum en solution. Il se produit un précipité blanc de sulfate de baryte.

5° *Des vapeurs nitreuses.* — Produites au commencement de l'opération par l'action de l'acide sulfurique en excès sur l'acide azotique, et à la fin par la décomposition par la chaleur de l'acide azotique.

Si les vapeurs nitreuses sont en grande quantité, on les reconnaît immédiatement à la coloration rouge qu'elles communiquent à l'acide azotique.

Si ces vapeurs sont seulement en faible quantité, on ajoute de l'iodure de potassium qui donne un précipté brun d'iode.

S'il n'y a que des traces de ces vapeurs, on ajoute de l'iodure de potassium et de l'amidon; on a une coloration bleue.

6° *De l'arsenic.* — Provenant de l'acide sulfurique ayant servi à la préparation. Cette impureté est rare.

On sature l'acide par la potasse, on évapore à sec, puis on décompose à chaud l'azotate de potasse formé par l'acide sulfurique pur, de manière à chasser tout l'acide azotique.

Sous son influence, l'arsenic est transformé en acide arsénique très soluble dans l'eau. On lave la masse et on introduit l'eau de lavage dans un appareil de Marsch.

7° *Du fer ou du cuivre.* — Provenant des cylindres dans lesquels l'acide a été préparé.

On les reconnaîtra en évaporant à sec une certaine quantité d'acide, reprenant par l'eau le résidu, puis traitant une partie de ce résidu par l'ammoniaque qui indiquera la présence du cuivre, l'autre partie par le cyanure jaune qui donnera le précipité de bleu de prusse caractéristique.

8° *Les sels de l'eau ordinaire.* — Ayant servi à étendre l'acide azotique.

Il n'y a guère d'intérêt à caractériser ces sels qui, toutefois, seront reconnus, s'il est nécessaire, comme dans le cas précédent, en évaporant une certaine quantité d'acide et analysant le résidu de cette évaporation.

9° *Des nitrates de potasse, de soude ou de zinc.* — On caractérisera ces produits comme précédemment en évaporant et reprenant par l'eau le résidu. En ajoutant un peu de tournure de cuivre et d'acide sulfurique, on aura une coloration bleue et dégagement de vapeurs rutilantes.

Si le nitrate est à base de zinc, la potasse donne un préci-

pité blanc soluble dans un excès de réactifs et un précipité blanc avec H^2S dans une liqueur neutre.

Ces nitrates alcalins sont ajoutés par fraudes pour augmenter la densité de l'acide, et le nitrate de zinc pour le décolorer.

10° *Purification de l'acide azotique.* — D'après ce qui précède, on conduira l'opération de la manière suivante, que j'ai d'ailleurs pratiquée exactement.

On introduit dans un flacon bouché à l'émeri l'acide azotique du commerce à 1,39 de densité environ ; on verse goutte à goutte une solution saturée de nitrate d'argent jusqu'à cessation de précipité ; on ajoute 10 grammes par litre d'acide d'azotate de baryte en poudre fine ; on brasse fortement le mélange et on laisse en contact pendant douze heures en agitant de temps en temps. On laisse déposer. On prend avec une pipette une petite quantité de l'acide limpide, on l'étend de dix fois son poids d'eau distillée et on s'assure que ce mélange n'est plus troublé par les azotates d'argent et de baryte.

On introduit ensuite dans une cornue en verre 10 gr. par litre d'acide, de bichromate de potasse pur, ou 5 gr. d'urée cristallisée ; on verse ensuite l'acide azotique décanté ou mieux filtré sur l'amiante au moyen d'un tube que l'on introduit par le col de la cornue et qui descendra jusque dans la panse. On secoue légèrement le tube afin de détacher les dernières gouttes d'acide, et on le retire avec précaution de manière à ne pas répandre du liquide dans l'intérieur du col ; on adapte à la cornue, en évitant l'emploi de bouchons, une allonge et un ballon en verre tubulé que l'on refroidit constamment par un filet d'eau. On chauffe doucement d'abord, puis progressivement, jusqu'à l'ébullition, et l'on recueille dans le ballon les vapeurs qui s'y condensent.

Dans cette opération, le traitement par les nitrates d'argent et de baryte précipite à l'état de combinaisons insolubles les composés chlorés et l'acide sulfurique.

L'urée détruit à chaud les vapeurs nitreuses d'après la réaction connue

$$CO\,Az^2\,H^4 + 2\,Az\,O^2H = CO^2 + 3\,H^2O + 4Az$$

qui ne donne naissance qu'à des produits gazeux CO^2 et Az qui se dégagent.

Le bichromate de potasse détruit les produits nitreux d'après la réaction

$$Cr^2O^7\,K^2 + 2\,AzO^2H = Cr^2O^3 + 2\,AzO^3\,K + O + H^2O$$

qui donne naissance au produit Cr^2O^3, lequel se transforme en nitrate de chrome qui reste dans la cornue.

Les autres impuretés sels ou oxydes, ainsi que l'iode qui se trouve à l'état d'acide iodique, n'étant pas volatils, restent comme résidu dans la cornue.

Différents acides azotiques. — 1° *Acide officinal.* — En opérant comme nous venons de l'indiquer et distillant presque complètement, on obtient l'acide azotique officinal, qui a pour densité 1,39 à + 15°, est à peine coloré et bout à 119° sous la pression atmosphérique. Il correspond à la formule $Az^2O^5\,H^2O + 4\,H^2O$, c'est-à-dire qu'il représente de l'acide monohydraté étendu de quatre molécules d'eau, mais n'est pas un composé défini.

2° *Acide ordinaire.* — Si l'on chauffe d'abord à l'air libre l'acide précédent, il se dégage un acide très étendu, et le point d'ébullition s'élève à 123° sous la pression atmosphérique. A partir de ce moment, la température d'ébullition reste invariable, et si on recueille le produit qui distille, on constate qu'il a une composition constante répondant à la formule $Az^2O^5 + 4\,H^2O$ et qu'on appelle acide quadrihydraté.

En distillant de même l'acide monohydraté, dont nous parlerons plus loin, son point d'ébullition s'élève de la même manière de 86° à 123°, devient constant à partir de cette température et donne le même produit que précédemment.

La constance dans le point d'ébullition étant souvent, mais pas toujours, la caractéristique d'un composé défini, on a conclu de ces faits que le liquide ainsi obtenu était un hydrate défini d'acide azotique, bien qu'on ne l'ait pas obtenu à l'état cristallin. Mais, d'après les expériences de Roscoë, cette conclusion semble hasardée, car il a reconnu que, lorsqu'on opère la distillation sous une pression différente de la pression ordinaire, le liquide qui passe ne correspond plus à la formule $Az^2O^5 4H^2O$ et a une composition variable avec la pression ; de sorte que le point d'ébullition serait constant, non par suite de la formation d'un composé défini, mais parce que, à la pression sous laquelle on opère, l'eau et l'acide monohydraté distillent ensemble, dans les proportions où ils se trouvent dans le liquide bouillant. Mais comme, d'autre part, la composition du liquide varie dans des limites fort restreintes, quand la pression varie au contraire dans des limites très étendues, nous pourrons considérer l'hydrate en question comme une sorte de composé, limite qui tend constamment à se produire quand on fait bouillir l'acide azotique dans les conditions indiquées plus haut.

Acide monohydraté. — Constitue en réalité l'acide normal. Pour le préparer, on distille, dans une cornue de verre contenant un peu d'éponge de platine, l'acide obtenu dans l'opération que nous avons pratiquée. Le premier tiers de l'acide contient environ la moitié de l'excès d'eau, on le sépare pour une opération ultérieure. On ajoute alors à l'acide restant son volume d'acide sulfurique concentré, on distille une première fois, et on recommence l'opération une deuxième fois avec le pro-

duit obtenu. On distille une troisième fois sans ajouter d'acide sulfurique, mais afin, au contraire, de séparer cet acide; enfin on sépare les dernières traces d'acide sulfurique avec du nitrate de baryte anhydre sur lequel on distille l'acide. On le débarrasse des produits nitreux comme nous avons indiqué, ou bien en le portant à l'ébullition, et le faisant traverser jusqu'à refroidissement par un courant de gaz carbonique.

L'acide monohydraté pur a pour densité 1,52, bout à +86°, émet à l'air des fumées blanches, et cristallise vers 40° au-dessous de zéro. Il correspond exactement à la formule $Az^2O^5H^2O$ ou AzO^3H.

Autres hydrates. — On a encore signalé l'existence de de deux autres hydrates :

$2AzO^3H,H^2O$ correspondant à l'acide pyrophosphorique, et $4AzO^3H,7H^2O$.

Essai de l'acide azotique.— Quand on achète de l'acide azotique pur, on doit constater :

1° Qu'il ne laisse aucun résidu quand on l'évapore sur une lame de platine.

2° Qu'il ne se trouble pas par addition des acides chlorhydrique et sulfurique, ce qui indiquerait la présence des azotates d'argent ou de baryum provenant d'une purification mal dirigée.

3° Qu'il ne donne aucune indication avec les réactifs indiqués à propos de sa purification.

4° Qu'il a une densité déterminée.

Proportion d'eau contenue dans l'acide azotique. — Cette question de la densité a une importance capitale au point de vue commercial. On la prend à 15° avec l'aréomètre de Baumé ou le densimètre, et on en déduit, au moyen de tables bien

connues, la richesse de la solution en acide monohydraté AzO^3H ou en anhydride azotique Az^2O^5.

Une deuxième manière de déterminer la richesse d'une solution d'acide azotique consiste à doser cet acide par la méthode acidimétrique.

Une troisième méthode est la suivante :

On pèse une quantité déterminée de l'hydrate à essayer, soit Az^2O^5,nH^2O, on ajoute un excès connu d'oxyde de plomb pur et sec, on évapore, on dessèche et on pèse. Il s'est produit la réaction.

$$Az^2O^5,nH^2O+PbO=Pb(AzO^3)^2+nH^2O$$

L'eau étant évaporée, le résidu est un mélange de nitrate de plomb et d'oxyde en excès ; en retranchant du résidu le poids de PbO employé, on a la quantité exacte d'acide anhydre Az^2O^5 contenu dans le poids d'acide essayé.

Usages industriels. — Les usages industriels de l'acide azotique sont excessivement nombreux et importants, puisque sa consommation annuelle atteint en France cinq millions de kilogrammes. Parmi les principaux, nous citerons :

Le travail ou la préparation d'un grand nombre de métaux, tels que cuivre, or, platine.

La gravure sur acier, sur cuivre et sur pierre.

La fabrication de l'acide sulfurique, et de l'acide arsénique très employé dans l'industrie des matières colorantes.

La fabrication d'un certain nombre de sels, tels que les nitrates d'argent, mercure, plomb, cuivre, bismuth.

La fabrication de certains oxydes, tels que l'oxyde de mercure, par calcination des nitrates correspondants.

La fabrication de l'eau régale, et subséquemment des chlorures d'or et de platine.

En chimie organique, l'acide azotique sert à fabriquer :

La nitro-benzine et les nitro-toluènes, qui servent eux-mêmes à préparer un grand nombre de matières colorantes artificielles.

L'acide picrique usité dans la teinture en jaune de la soie.

L'acide oxalique ; son usage dans cette fabrication a toutefois diminué beaucoup, depuis que l'on prépare cet acide avec la sciure de bois et la potasse.

Enfin, d'énormes quantités d'acide azotique sont employées depuis quelques années à la fabrication des matières explosives, telles que :

Le fulmicoton, la nitro-glycérine, le fulminate de mercure, l'acide picrique et les picrates.

Usages pharmaceutiques. — L'acide azotique, même étendu, est un poison redoutable, puisqu'il détruit les matières organiques par simple contact ; aussi ne peut-on l'employer qu'étendu d'une grande quantité d'eau, comme astringent, en lotion, tisane, gargarisme. Les seuls médicaments dans lesquels entre l'acide azotique en nature sont :

La limonade nitrique (Codex).

Le sirop d'acide nitrique.

Le collutoire détersif.

Les médicaments préparés avec l'acide azotique ou dans lesquels cet acide existé combiné à d'autres éléments sont, au contraire, très nombreux ; tels sont les nombreux azotates inscrits au Codex, dont les principaux sont :

L'azotate de potasse.

L'azotate de soude.

L'azotate de baryte.

L'azotate de plomb.

Le sous-azotate de bismuth.

L'azotate mercureux cristallisé.

Le sous-azotate mercureux.

L'azotate mercurique liquide.

L'azotate d'argent.

L'azotate de pilocarpine.

L'azotate de strychnine.

Dans la série des éthers, nous trouvons :

L'éther azoteux, préparé par l'action de l'acide azotique nitreux sur l'alcool.

L'éther azotique, préparé par l'action de l'acide azotique nitreux sur l'alcool.

L'éther amyl-nitreux.

Enfin, l'acide azotique alcoolisé, qui est un mélange d'alcool, d'acide azotique et des produits d'oxydation de l'alcool par cet acide, parmi lesquels l'éther nitreux, qui donne au produit une odeur agréable.

Avec les corps gras, on prépare :

La pommade nitrique ou oxygénée,

La pommade citrine.

Signalons enfin le fulmicoton, qui sert à préparer le collodion.

II

PERCHLORURE DE PHOSPHORE PCl^5

D'une manière générale, ce produit s'obtient en faisant réagir du chlore en excès sur le phosphore ou sur le trichlorure de phosphore. Pour en obtenir un échantillon suffisant, j'ai procédé de la manière suivante :

Mode de préparation adopté.— J'ai d'abord fait passer du chlore lavé et rigoureusement desséché sur du phosphore en assez grande quantité placé dans une cornue tubulée con-

tenant un peu de sable et communiquant avec un récipient refroidi. Il s'est produit du trichlorure de phosphore qui s'est condensé dans le récipient, et, à la fin de l'opération, du perchlorure qui est resté adhérent aux parois de la cornue qui avait été légèrement chauffée pendant l'opération pour volatiliser les produits formés. J'ai brisé la cornue et enfermé immédiatement le pentachlorure qu'elle contenait dans un flacon bien sec. J'ai pris ensuite le trichlorure contenu dans le récipient, je l'ai placé dans une cornue tubulée communiquant avec un récipient refroidi, j'ai ajouté des morceaux de phosphore et ai fait passer un courant de chlore, jusqu'à disparition du phosphore, et ai obtenu ainsi une assez grande quantité de trichlorure que j'aurais pu augmenter d'ailleurs, en continuant l'opération.

J'ai recueilli alors tout le trichlorure obtenu ainsi, je l'ai filtré sur l'amiante, puis l'ai introduit dans une fiole à large ouverture placée dans l'eau froide, et ai fait arriver dans le trichlorure du chlore sec par un tube très large. Bientôt le liquide s'est pris en masse, et, à trois reprises différentes, j'ai dû enlever de l'extrémité du tube le perchlorure solide qui l'obstruait. J'ai cessé l'opération quand toute la masse liquide a été transformée en produit solide parfaitement sec, dont j'ai ajouté une grande partie à celui déjà obtenu.

Deuxième méthode de préparation.— Une deuxième méthode de préparation consiste à saturer de chlore une solution de phosphore dans le sulfure de carbone ; il se forme du pentachlorure de phosphore qui se dépose en cristaux rhomboïdaux.

Ce procédé a été appliqué à la préparation en grand de ce composé, mais il est difficile d'en obtenir ainsi de grandes masses à l'état de pureté.

Propriétés physiques. — Le pentachlorure de phosphore est un corps cristallin jaune ou presque incolore, suivant son état de division. A l'air, il émet, à la température ordinaire, des vapeurs abondantes et très irritantes.

Il distille à 148°, et on ne peut le fondre qu'en le soumettant à une faible pression ; il cristallise alors par refroidissement en prismes transparents. Il cristallise aussi par sublimation et dissolution. Il se dissout dans le sulfure de carbone, le trichlorure, l'oxychlorure et le chlorosulfure de phosphore.

Inaltérable à l'air sec, mais décompose par l'air humide.

Propriétés chimiques. — Laissant de côté l'action des corps simples, qui offre peu d'intérêt et qui est bien connue, je me contenterai de rappeler ici les principales réactions que le perchlorure de phosphore exerce sur les corps composés.

Dans la plupart de ces réactions, le perchlorure se comporte comme un composé de chlore et de trichlorure, le trichlorure jouant le rôle de radical diatomique, et les deux atomes de chlore pouvant être remplacés par le même nombre d'atomes monovalents, ou un atome bivalent.

Ainsi, en projetant dans l'eau du pentachlorure, il se produit tout d'abord la réaction suivante :

$$PCl^5 + H^2O = PCl^3O + 2HCl$$

PCl^3O est de l'oxychlorure de phosphore qui tombe au fond de l'eau et se décompose bientôt avec bouillonnements, en donnant de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique

$$PCl^3O + 3H^2O = PO(OH)^3 + 3HCl$$

de sorte que la réaction complète est la suivante :

$$PCl^5 + 4H^2O = PO(OH)^3 + 5HCl$$

Dans les réactions qui vont suivre, et qui sont les réactions générales de ce composé, on verra un atome de chlore se substituer à un groupe OH du composé considéré ; tandis que

ce groupe OH se dédoublera lui-même ; son hydrogène se combinant à un deuxième atome de chlore du perchlorure pour donner HCl, et son oxygène venant remplacer dans le perchlorure lui-même les deux atomes de chlore disparus :

$$X(OH) + PCl^3Cl^2 = HCl + XCl + PCl^3O$$

Les exemples sont nombreux de ce type de réactions ; je me contente d'écrire sans commentaires les suivants :

$$SO^2(OH)^2 + PCl^3Cl^2 = SO^2(OH)Cl + PCl^3O + HCl$$
$$SO^2(OH)^2 + 2PCl^3Cl^2 = SO^2Cl^2 + 2PCl^3O + 2HCl$$
$$CH^3COOH + PCl^3Cl^2 = CH^3COCl + PCl^3O + HCl$$
$$C^6H^5OH + PCl^3Cl^2 = C^6H^5Cl + PCl^3O + HCl$$
$$C^3H^5(OH)^3 + 2PCl^3Cl^2 = C^6H^5(OH)Cl^2 + 2POCl^3 + 2HCl$$

Les anhydrides d'acide donnent des réactions de même nature

$$SO^2O + PCl^3Cl^2 = SO^2Cl^2 + PCl^3O$$

L'ammoniaque produit une réaction très énergique

$$PCl^3Cl^2 + 2AzH^3 = PCl^3(AzH^2)^2 + 2HCl$$

En résumé, le perchlorure de phosphore réagit principalement :

1° Sur les *alcools*, pour donner des éthers chlorhydriques ;
2° Sur les *acides*, pour donner les chlorures correspondants ;
3° Sur les *amides*, pour donner des dérivés chlorés.

Remarque sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore.— On trouve la composition en poids du perchlorure en en décomposant un poids déterminé par l'eau, et dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent: par différence, on a le poids du phosphore. En admettant alors que la molécule de perchlorure contient un atome de phosphore, on trouve qu'elle contient cinq atomes de chlore et on lui donne la formule PCl^5, qui rend compte d'ailleurs de toutes ses réactions. Si on prend alors 3,60 comme densité de vapeur du perchlorure et si on appelle

x le volume occupé par sa molécule, on a l'équation :

$$4{,}32 + 5 \times 2{,}44 = x \times 3{,}60$$

qui donne sensiblement

$$x = 4$$

de sorte que la molécule de ce composé occuperait 4 volumes au lieu de 2, ce qui constitue une anomalie considérable. Mais cette anomalie disparaît si on considère que la vapeur de perchlorure est dissociable par la chaleur, et que la dissociation n'est complète qu'à partir de 300°, c'est ce qu'ont montré Wanklyn et Robinson en diffusant la vapeur de perchlorure dans une grande quantité de CO^2 et constatant la production de chlore libre et de trichlorure de phosphore.

Wurtz, pensant que la dissociation devait être retardée par la présence d'un grand excès de l'un des produits de cette dissociation, a pris la densité du perchlorure en faisant diffuser sa vapeur dans celle du trichlorure. Il introduisait un poids connu de perchlorure avec un grand excès de trichlorure dans un ballon taré, et chauffait entre 160° et 175° dans la paraffine. Il pesait le ballon refroidi, analysait le produit condensé, jaugeait le ballon et en déduisait la densité de vapeur du perchlorure. Il a obtenu ainsi des nombres voisins de 7,18, sensiblement double de 3,60 et conduisant alors à 2 volumes de vapeurs pour la molécule du perchlorure, ce qui fait cesser l'anomalie indiquée.

Remarquons, en terminant, que la coloration verdâtre prise par la vapeur de perchlorure, à mesure que sa température augmente, indique aussi la dissociation de cette vapeur.

III

PROTOIODURE DE MERCURE Hg^2I^2

On peut préparer ce sel par un grand nombre de méthodes, qui se divisent en deux groupes: les méthodes par voie sèche, et les méthodes par voie humide.

1re Méthode (du Codex). On prend:

Mercure purifié.	10 gr.
Iode sublimé.....	6 —
Alcool à 90°....	Q. S.

On triture l'iode et le mercure dans un mortier en porcelaine, en ajoutant la quantité d'alcool strictement nécessaire pour former du tout une pâte homogène. On continue la trituration jusqu'à ce que le mercure ait complètement disparu et que la poudre ait pris une couleur vert foncé.

On introduit le produit obtenu dans un matras, on le lave à l'alcool bouillant jusqu'à ce que la solution alcoolique ne contienne plus de biiodure, puis on fait sécher à l'abri de la lumière.

Dans cette opération, il se forme tout d'abord de l'iodure mercurique $Hg\,I^2$, qui est peu à peu converti en iodure mercureux par l'excès de mercure. L'alcool a pour effet de faciliter la combinaison en dissolvant l'iode, et en outre de prévenir l'échauffement trop considérable de la matière, qui, sans son action, pourrait être violemment projetée hors du mortier. Pour cette raison aussi, il est bon de n'opérer que sur des petites quantités de substances à la fois.

2me Méthode (d'Yvon). — M. Yvon prépare de l'iodure

mercureux pur et cristallisé, en mettant des vapeurs d'iode en présence d'un excès de vapeurs de mercure. Pour cela, il introduit du mercure dans un matras, au centre duquel il suspend un tube contenant de l'iode. Le matras est scellé et chauffé au bain de sable à une température de 250° au plus. Lorsque cette limite est atteinte, on retire le matras du bain de sable, et on trouve la partie supérieure de ce matras tapissée de cristaux d'un beau rouge, qui deviennent jaunes en se refroidissant.

3me Méthode.— On décompose une solution d'azotate mercureux dans l'eau aiguisée d'acide azotique, par une solution d'iodure de potassium exactement suffisante. On obtient de l'iodure mercureux et de l'azotate de potassium :

$$(AzO^3)^2Hg^2 + 2KI = Hg^2I^2 + 2AzO^3K$$

Ce procédé, très simple, est défectueux. — Si la liqueur mercurielle est trop acide, une portion de l'iode est mise en liberté et fournit un précipité jaune considéré comme un sexquiiodure. Si elle est insuffisamment acide, il se dépose de l'azotate basique de mercure. Dans les deux cas, le produit n'est pas pur et il est fort difficile d'éviter l'un des deux excès.

4me Méthode (Boullay).—On remplace l'azotate de la méthode précédente par l'acétate de mercure.

$$(C^2H^3O^2)^2Hg^2 + 2KI = Hg^2I^2 + 2C^2H^3O^2K$$

Mais l'acétate de mercure ne se dissout bien que dans l'eau bouillante, qui le décompose en partie ; il y a formation d'acétate mercurique et, partant, d'iodure mercurique en même temps que d'iodure mercureux et d'acétate de potassium.

Cette méthode est donc aussi défectueuse que la précédente.

5^me^ Méthode.— On décompose le calomel par l'iodure de potassium en solution ; il se produit la réaction

$$Hg^2Cl^2 + 2KI = Hg^2I^2 + KCl$$

Cette méthode est facile à pratiquer et peut, je crois, être recommandée. Toutefois, si la proportion d'iodure était insuffisante, le produit serait mélangé de calomel, dont il serait difficile de le séparer. Il est préférable d'ajouter un excès de cet iodure, au risque de transformer le calomel en iodure mercurique, dont on débarrassera le produit par un lavage à l'alcool.

J'ai opéré par la méthode du Codex, parce que c'est la plus simple de toutes et qu'elle donne facilement un produit assez pur.

Propriétés physiques et chimiques. — L'iodure cristallisé est jaune et a généralement la forme de lames flexibles appartenant au système tétragonal. A la température de 70°, il prend une teinte rouge qui atteint son maximum d'intensité à 220°; à ce terme, les cristaux se ramollissent, puis à 290° ils fondent, et le liquide noir résultant de cette fusion bout à 310°. Chauffé lentement, il se transforme en iodure mercurique en abandonnant du mercure.

L'iodure mercureux obtenu par le procédé du Codex, ou par précipitation, est une poudre amorphe d'un vert peu prononcé, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Ainsi que l'iodure cristallisé, il est altérable à la lumière qui le fait devenir noir; aussi, faut-il l'enfermer dans des flacons en verre noir.

Les iodures alcalins le dissolvent, après l'avoir transformé en iodure mercurique. Les chlorures alcalins agissent de même, mais moins complètement.

Essai.— L'iodure mercureux pur doit être complètement volatil, ce qui le sépare immédiatement des produits fixes que la fraude pourrait lui ajouter. Traité par l'alcool bouillant,

il ne doit pas lui céder d'iodure mercurique, qui se reconnaît à sa coloration rouge, quand on étend l'alcool de beaucoup d'eau ou qu'on l'évapore.

L'iodure mercureux est souvent altéré par la lumière qui le transforme en un mélange de biiodure et de mercure métallique; en le traitant par l'alcool bouillant, le résidu insoluble, au lieu de rester vert, devient gris-noirâtre.

Propriétés pharmaceutiques.—A doses trop fortes, l'iodure mercureux est un poison irritant; à doses convenables, c'est, d'après Bouchardat, un médicament excellent qui réunit les propriétés de l'iode à celles du mercure. Préparé par la méthode du Codex, il contient presque toujours un léger excès de mercure, ce qui ne présente pas d'inconvénients d'après son mode d'action; car, avant de s'assimiler à l'économie, il se transforme, d'après Miahle, en chlorure mercurique, et d'après Rabuteau, en mercure métallique.

Les formes pharmaceutiques sous lesquelles est administré le protoiodure de mercure sont:

1° Les pilules de protoiodure de mercure.
2° Les pilules de protoiodure de mercure opiacées.
3° La pommade de protoiodure de mercure.
4° Le collutoire de protoiodure de mercure.

IV

OXALATE DE CALCIUM $C^2O^4Ca + 5H^2O$

L'oxalate de calcium est un sel très répandu dans la nature. Il existe en solution dans la sève de plusieurs plantes. Il se dépose sur le tissu vasculaire ou dans les cellules à l'état d'aiguilles microscopiques, et il forme, d'après Braconnot, la

moitié du poids de certains lichens des terrains calcaires. Schmidt l'a trouvé dans la levure de bière. Il existe souvent dans les urines et peut y former des calculs; enfin, on le trouve dans le mucus de la vésicule biliaire.

Préparation. — La méthode générale de préparation est très simple : elle consiste à verser une solution d'acide oxalique ou d'un oxalate dans un sel de calcium soluble; l'oxalate de calcium se précipite sous la forme d'une poudre blanche insoluble. C'est cette méthode que j'ai adoptée comme étant la plus facile à pratiquer.

J'ai dissous séparément dans l'eau du chlorure de calcium et de l'acide oxalique purs, puis j'ai versé la solution acide dans la solution saline jusqu'à précipitation complète, il s'est immédiatement formé un précipité blanc d'oxalate de chaux, d'après la réaction suivante :

$$C^2O^4H^2 + CaCl^2 = C^2O^4Ca + 2HCl$$

Le chlorure de calcium étant complètement précipité, l'oxalate ne pouvait retenir comme impuretés que de l'acide chlorhydrique et de l'acide oxalique; pour enlever plus rapidement ce dernier acide, j'ai lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que la liqueur de lavage fût absolument neutre et j'ai fait sécher le précipité blanc obtenu.

Il est nécessaire d'employer de l'acide oxalique pur, et surtout débarrassé d'acide sulfurique qui formerait du sulfate de calcium insoluble qu'on ne pourrait pas séparer de l'oxalate.

Propriétés. — L'oxalate de calcium ainsi préparé contient cinq molécules d'eau, de sorte que sa formule est, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut :

$$C^2O^4Ca + 5H^2O$$

mais pour qu'il conserve cette formule, il faut le sécher à une température modérée, car si on élève cette température, il perd de l'eau et présente alors une composition variable. Toutefois, d'après Lenssen et Souchay, il ne perd sa dernière molécule d'eau et ne devient anhydre que lorsqu'il a été chauffé au-dessus de 200°, et le sel anhydre exposé à l'air ordinaire reprend une molécule d'eau.

D'une manière générale, le sel anhydre C^2O^4Ca paraît se combiner, suivant son mode de formation, avec diverses quantités d'eau d'hydratation. Ainsi, les cristaux prismatiques à base carrée que l'on trouve dans les plantes ont, suivant Schmidt, la formule $C^2O^4Ca,3H^2O$ et perdent facilement à l'air les deux tiers de leur eau.

D'après le même auteur, les cristaux obtenus en mélangeant une solution neutre d'oxalate de potassium à une solution de chlorure de calcium sont un mélange de deux hydrates $C^2O^4Ca2H^2O, C^2O^4Ca,H^2O$.

D'après Thompson et Graham, les cristaux obtenus en versant du chlorure de calcium dans une solution d'oxalate de potassium, séchés à l'air ou dans le vide, ont la formule $C^2O^4Ca,2H^2O$.

Dans un grand nombre de circonstances, les chimistes ont obtenu les mêmes sels que précédemment. Nous conclurons en disant qu'il existe les oxalates de chaux suivants :

$$C^2O^4Ca — C^2O^4Ca,H^2O \qquad C^2O^4Ca,2H^2O$$
$$C^2O^4Ca,3H^2O \qquad C^2O^4Ca,5H^2O$$

Usages. — L'oxalate de chaux n'a d'autres usages, jusqu'à ce jour, que de servir à préparer du carbonate de chaux pur, et, dans l'analyse des matières organiques, à dégager de l'hydrogène, par son mélange avec la chaux sodée, sous l'influence de la chaleur.

Caractères. — Si on veut caractériser l'oxalate de chaux, on le chauffera modérément dans un tube, il se dégagera de l'oxyde de carbone

$$C^2O^4Ca = CO^3Ca + CO$$

brûlant avec une flamme bleue, et il restera une poudre blanche de carbonate de chaux faisant effervescence avec les acides.

V

ARSÉNITE DE SODIUM AsO^3Na^2H

Préparation.— Le procédé général de préparation consiste à saturer l'hydrate ou le carbonate de soude avec l'acide arsénieux. On peut opérer soit à sec, soit en présence de l'eau.

1re Méthode. — On fond ensemble une molécule d'anhydride arsénieux avec deux molécules de carbonate de soude dans un creuset couvert; il se produit la réaction suivante :

$$2CO^3Na^2 + As^2O^3 + H^2O = 2AsO^3Na^2H + 2CO^2$$

L'eau qui intervient dans la réaction est fournie par le carbonate de soude qui contient dix molécules d'eau. Les neuf molécules d'eau en excès ainsi que l'anhydride carbonique se dégagent sous l'action de la chaleur. S'il y a un excès d'anhydride arsénieux, il se volatilise. J'ai constaté que cette volatilisation se faisait lentement et qu'il fallait agiter pour qu'elle se produisît complètement. Pour avoir un produit pur, il est essentiel de constater la volatilisation totale de cet excès. A cet effet, on dissout dans l'eau une petite quantité du produit obtenu, et on ajoute une solution de sublimé corrosif; il se produit un précipité blanc d'arsénite

mercureux qui ne noircit pas par ébullition si le produit est pur, tandis qu'il noircit s'il y a un excès d'anhydride arsénieux, parce que cet anhydride a la propriété de réduire les sels de mercure.

J'ai opéré par cette méthode, et obtenu une masse vitreuse.

2^me^ *Méthode.* — Elle consiste à faire digérer de l'hydrate de soude avec de l'anhydride arsénieux à une douce chaleur ; on concentre, on filtre et on abandonne dans un cristallisoir.

Si on emploie le carbonate de soude, on fera digérer à l'ébullition, afin de chasser l'acide carbonique en excès. Le sel obtenu dans ce cas a une composition différente de celui obtenu par les autres méthodes, et exprimée par la formule

$$2NaH^2,AsO^3 + As^2O^3$$

Pour obtenir un produit pur par cette deuxième méthode, il faudra prendre exactement deux molécules de carbonate et une d'anhydride arsénieux, car s'il y a un excès de l'un ou de l'autre il sera difficile de le séparer du produit obtenu, tous ces corps étant solubles dans l'eau. Il faudrait alors fondre le produit pour chasser l'excès de As^2O^3, ce qui revient à opérer par la première méthode.

J'ai également opéré par cette deuxième méthode en employant le carbonate de soude.

Enfin, l'arsénite de soude cristallisant très difficilement, ou mieux, étant incristallisable, il faudra, pour obtenir un produit pur, se servir exclusivement d'anhydride arsénieux pur, de carbonate pur et d'eau distillée.

Les réactifs de l'arsénite de soude seront : l'azotate d'argent, qui donnera un précipité vert d'arsénite d'argent ; le sulfate de cuivre, qui donnera un précipité vert d'arsénite de cuivre, les réactifs du sodium.

Jusqu'à présent, l'arsénite de sodium est resté sans emploi en pharmacie, contrairement à ce qui a lieu pour l'arsénite de potassium, lequel sert à faire la liqueur de Fowler.

DEUXIÈME PARTIE

Préparations galéniques

I

COLLODION

Pour préparer le collodion, j'ai pesé exactement:

Fulmicoton	5	grammes
Ether officinal	75	—
Alcool à 95°	20	—
Huile de ricin	7	—

J'ai introduit le mélange d'alcool et d'éther dans une fiole bouchant exactement, j'ai ajouté le fulmicoten par petites portions et agité jusqu'à dissolution complète.

Il est bon de s'assurer préalablement que le fulmicoton brûle instantanément et sans laisser de résidu ; il doit aussi, s'il est pur, se dissoudre intégralement dans le mélange d'alcool et d'éther.

Le collodion est très utile pour réunir les plaies, arrêter le sang qui s'écoule des piqûres de sangsues. On l'étend sur la partie malade au moyen d'un pinceau : il faut avoir soin d'en passer une couche assez épaisse pour qu'elle résiste, et l'on doit dépasser en tous sens les limites de l'inflammation. L'enduit que laisse le collodion sur la peau est souple, s'il contient de

l'huile ; au contraire, il est dur et rétracté s'il n'est pas huileux. On recherche tantôt l'une, tantôt l'autre de ces qualités.

Il ne faut pas oublier que le collodion est très dangereux à manier dans le voisinage d'une lumière ou d'un foyer allumé, en raison de l'éther qu'il contient et qu'il laisse évaporer rapidement.

II

TEINTURE D'OPIUM

D'après le Codex, j'ai pris pour préparer ce médicament :

Extrait d'opium.	10 grammes
Alcool à 60°.	120 —

J'ai introduit le mélange dans un flacon bouchant à l'émeri, j'ai laissé en contact jusqu'à dissolution complète, puis j'ai filtré.

En évaporant cette teinture à consistance sirupeuse, introduisant une goutte sur le porte-objet d'un microscope et attendant un temps suffisant pour qu'elle cristallise, on a trouvé dans la masse cristalline :

Du *sulfate de morphine* en prismes aciculaires souvent radiés, agissant peu sur la lumière polarisée.

De la *narcotine* en gros prismes à six pans, terminés par une face plane ou par deux faces obliques striées à leur surface, très actifs sur la lumière polarisée.

De la *codéine* en prismes à quatre pans, terminés par deux faces obliques non striées, peu actifs sur la lumière polarisée.

De la *narcéine* en aiguilles déliées, sans action sur la lumière polarisée.

L'origine de l'opium employé à faire la teinture influe sensiblement sur le résultat de l'exameu microscopique de ce dernier médicament; les teintures d'opium de Smyrne, d'Egypte et de France donnent surtout des cristaux de *morphine* et de la *narcotine*.

La teinture d'opium de Malwa donne surtout de la *narcéine* et de *narcotine*.

Enfin, la teinture de Patna donne de la *codéine* et de la *narcotine*.

La teinture d'opium est à peine usitée actuellement en thérapeutique.

Falsifications. — La teinture d'opium peut être falsifiée à plusieurs points de vue :

1° En n'employant pas la quantité voulue d'extrait;

2° En employant de l'extrait d'opium rendu impur soit par falsification directe, soit plus généralement parce qu'il aura été préparé avec de l'opium de mauvaise qualité;

3° Par addition d'eau.

Essai. — Cet essai comporte les opérations suivantes:

1° On prendra d'abord la densité et on la comparera à celle d'une teinture bien préparée.

2° On soumettra à la distillation, jusqu'à siccité, un certain poids de la teinture pour en recueillir l'alcool et en prendre le degré à l'alcoomètre.

3° On évaporera un poids donné de la même teinture, on dessèchera le résidu à 100° pour le peser exactement.

On cherchera si les résultats ainsi obtenus sont conformes aux données du tableau construit en 1862 par Deschamps, d'Avallon.

Toutefois, dans le cas actuel, le meilleur renseignement sur

la valeur de l'extrait nous semble devoir être fourni par le dosage de la morphine.

Nous avons oublié de mentionnar les caractères physiques et organoleptiques par lesquels on commencera nécessairement l'examen de la teinture considérée.

III

EXTRAIT DE RHUBARBE

Pour préparer l'extrait de rhubarbe, le Codex indique le mode opératoire suivant, que j'ai suivi exactement; on prend :

Rhubarbe choisie coupée par morceaux.	1000 gram.
Eau distillée froide.	5000 —

On fait macérer la rhubarbe pendant 24 heures dans cinq fois son poids d'eau, et on passe avec expression. On filtre et on évapore immédiatement cette première liqueur à consistance sirupeuse. On traite le résidu avec le restant de l'eau ; de la même manière, on passe avec expression, on filtre et on évapore à consistance sirupeuse, on réunit les deux liqueurs et on évapore en consistance d'extrait mou.

Soubeiran a obtenu un excellent extrait en traitant par lixiviation la rhubarbe pulvérisée grossièrement au moyen du moulin, et humectée 24 heures à l'avance avec la moitié de son poids d'eau froide. Mais la viscosité de la rhubarbe rend l'opération difficile. Béral a proposé de mélanger la rhubarbe avec un poids égal de sable, puis de soumettre la masse à la lixiviation entre deux couches de sable. Ce procédé me semble irréprochable, mais la méthode du Codex est plus simple et donne un médicament excellent.

Caractères.— Vu en masse, l'extrait de rhubarbe est d'un brun-noir, mais il est jaune foncé par transparence. Il est très mucilagineux et élastique. Il se dissout intégralement dans l'eau en donnant une liqueur jaune d'or. Les alcalis et les acides concentrés font passer cette nuance au rouge foncé. Lorsqu'on laisse vieillir l'extrait de rhubarbe, il se couvre de moisissures et prend une forte odeur de storax. On a démontré que cette odeur était due à la formation d'une huile particulière.

Propriétés.— Les propriétés purgatives de l'extrait de rhubarbe sont un peu plus faibles que celles de la poudre. Pour se rendre compte de ce fait, il suffit de remarquer que les principes mucilagineux et inertes de la rhubarbe sont bien plus solubles dans l'eau que l'acide chrysophanique qui est probablement le principe actif de cette substance. D'un autre côté, la chaleur l'altère très rapidement; aussi, l'extrait de rhubarbe est moins employé que la poudre et n'entre que dans la confection des pilules.

Falsifications.— L'extrait de rhubarbe est quelquefois préparé avec de la rhubarbe de mauvaise qualité ou avec des résidus de décoctions et de teintures diverses, auxquelles on ajoute un peu d'extrait de rhubarbe; on y mêle aussi une certaine proportion d'alcali pour augmenter son poids. Cette dernière fraude se reconnaît à la couleur rouge-brun foncé de la solution aqueuse de l'extrait et à l'effervescence que les acides y produisent ensuite.

Extrait alcoolique.— Il se prépare en traitant la rhubarbe en poudre grossière par l'alcool à 60° dans l'appareil à lixiviation, distillant les liqueurs et évaporant à consistance d'extrait.

Un même poids de rhubarbe donne à peu près la même quantité des deux extraits. Mais l'extrait alcoolique, repris par l'eau, laisse une proportion notable de principes résineux indissous. Il représente, sous un poids moindre, tous les agents médicamenteux de la rhubarbe ; par conséquent, comme le pense Soubeiran, il semble devoir être préféré à l'extrait du Codex.

FIN

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 26 juin 1891.
Le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.